

PCT/JPC3/17000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月24日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-016741  
[ST. 10/C]: [JP2003-016741]

出 願 人  
Applicant(s): TDK株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

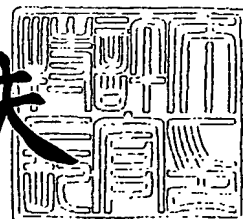
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3007182

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04559

【提出日】 平成15年 1月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 4/12  
B22F 9/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 板倉 圭助

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 金田 功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 千葉 郁華

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 井上 正良

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 小澤 水緒

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

**【氏名】** 車 声雷

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000003067

**【氏名又は名称】** ティーディーケイ株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100100077

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 大場 充

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 085823

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合誘電体材料および基板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

前記誘電体セラミックス粉末は  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系（R：希土類元素、 $R_2O_3$ ：希土類元素の酸化物）であり、かつ、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項2】 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

前記誘電体セラミックス粉末は  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系（R：希土類元素、 $R_2O_3$ ：希土類元素の酸化物）であり、かつその球状度が0.8～1であるとともに、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項3】 前記遷移金属元素は、MnまたはCrであることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材料。

【請求項4】 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

前記誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物のうち1種または2種以上を含有し、かつ比表面積が  $1.2\text{ m}^2/\text{g}$  以下（0を含まず）であることを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項5】 前記誘電体セラミックス粉末は前記Mn酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記Mn酸化物の含有量はMnO換算で0.12wt%以下（0を含まず）であることを特徴とする請求項4に記載の複

合誘電体材料。

【請求項 6】 前記誘電体セラミックス粉末は前記 Mn 酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記 Mn 酸化物の含有量は MnO 換算で 0.01～0.1 wt %であることを特徴とする請求項 4 に記載の複合誘電体材料。

【請求項 7】 前記誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が 0.8～1 であることを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

【請求項 8】 前記複合誘電体材料の電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

【請求項 9】 前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を 100 vol %としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 vol %以上 70 vol %以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

【請求項 10】 前記樹脂材料は、ポリビニルベンジルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

【請求項 11】 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末は略球状であり、

前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を 100 vol %としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 vol %以上 70 vol %以下であるとともに、

前記基板の電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上であることを特徴とする基板。

【請求項 12】 その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、

前記複合誘電体材料は、

樹脂材料と、

前記樹脂材料と混合される、Mn 酸化物を含有しかつ略球状である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。

【請求項 13】 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末は粒子の球状度が 0.8～1 であり、

前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を 100 vol% としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 vol% 以上 70 vol% 以下であるととともに、

前記基板の電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることを特徴とする基板。

【請求項 14】 その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、

前記複合誘電体材料は、

樹脂材料と、

前記樹脂材料と混合される、Mn 酸化物を含有しかつ粒子の球状度が 0.8～1 である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。

【請求項 15】 前記基板は、電子部品用として用いられることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の基板。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波領域での使用に好適な複合誘電体材料および基板に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、通信情報の急増に伴い、通信機の小型化、軽量化、高速化が強く望まれている。特に、自動車電話、デジタル携帯電話等の携帯移動体通信、衛星通信に使用される電波の周波数帯域はメガからギガHz帯（以下、「GHz帯」という）の高周波帯域のものが使用されている。

使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型高密度実装化が図られているが、高周波帯域に対応した通信機器の小型化、軽量化をより一層推進するためには、通信機器に使用される基板等の材料はGHz帯に

において高周波伝送特性が優れた（誘電損失が小さい）ものでなければならない。

ここで、誘電損失は周波数と基板の誘電率  $\epsilon$  と誘電正接（以下  $\tan \delta$  と記載する）の積に比例する。よって、誘電損失を小さくするためには基板の  $\tan \delta$  を小さくしなければならない。また、基板中では電磁波の波長が  $1/\sqrt{\epsilon}$  に短縮されるため、誘電率  $\epsilon$  が大きい程基板の小型化が可能である。

以上のことから高周波帯域で使用される小型の通信機器、電子機器、情報機器に用いる回路基板としては、誘電率  $\epsilon$  が高く、かつ  $\tan \delta$  が小さい材料特性が要求されている。

#### 【0003】

このような回路基板の材料としては、無機材料として誘電体セラミックス材料、有機材料としてフッ素樹脂等が用いられている。ところが、誘電体材料からなる基板は、誘電率  $\epsilon$ 、 $\tan \delta$  の特性は優れているが寸法精度、加工性に難点があり、脆いため欠けや割れが生じやすいという問題点があった。他方、樹脂等の有機材料からなる基板は、成形性及び加工性に優れ  $\tan \delta$  も小さいという利点はあるが、誘電率  $\epsilon$  が小さいという問題があった。このため、近年、両者の利点を有する基板を得るため、有機材料と無機材料の複合体として樹脂材料中に誘電体材料を混合してなる複合基板が提案されている（例えば特許第 2617639 号公報等参照）。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特許第 2617639 号公報（第 2 頁）

##### 【特許文献2】

特開 2002-158135 号公報（特許請求の範囲）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

こうした複合基板の登場に伴い、樹脂材料に対する分散性、充填性に優れた誘電体材料が要求されている。樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための一つの要素として、粉末の粒径がある。例えば、沈殿法のように液相から製造された粉末は微細すぎて樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができな

い。また、原料を混合し、乾燥後仮焼きした後ボールミル等の粉碎装置によって粉碎し、さらに乾燥装置によって乾燥後、気流粉碎装置等の粉碎機によって微粉碎して得られたいわゆる粉碎粉末は、粒子の形態が不定形となり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。つまり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための他の要素として、粒子の形態がある。この粒子の形態に着目した先行技術として、特開 2002-158135 号公報がある。特開 2002-158135 号公報では、形状（投影形状）が円、扁平円、または楕円形である誘電体を樹脂中に分散した複合誘電体材料およびこれを用いた電子部品が開示されている。より具体的には、特開 2002-158135 号公報には、投影形状が円である誘電体として、平均粒径が  $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、球形度が  $0.9 \sim 1.0$  であるものを用いるとの記載がある。なお、本願明細書中において、粉末とは粒子の集合を意味しており、粒子の集合体として粉末と呼ぶのが適当と判断される場合には「粉末」といい、粉末を構成する単位としての「粒子」と呼ぶのが適当と判断される場合には粒子ということにする。しかし、その基本単位が共通であるから、その実態に差異がない場合があることは言うまでもない。したがって、「粉末」および「粒子」のいずれの表現を用いることができる場合がある。

#### 【0006】

上記した特許第 2617639 号公報では、誘電体材料として高誘電率の酸化チタン粒子を選択し、この酸化チタン粒子の表面に無機水酸化物および／または無機酸化物からなる無機コーティングが施されている粒子を樹脂中に分散させることによって、樹脂材料に対する分散性を確保することを提案している。

しかしながら、特許第 2617639 号公報に記載の複合誘電体材料を用いる基板は、高周波（特に、 $100 \text{ MHz}$  以上）帯域における  $\tan \delta$  が大きいという問題がある。今後も使用周波数帯はどんどん高周波帯域へ移行していくことを考慮すると、 $\text{GHz}$  帯の高周波帯域においても、高い誘電率  $\epsilon$  および低い  $\tan \delta$ 、つまり高い  $Q$  値（ここで、 $Q$  は  $\tan \delta$  の逆数であり、 $Q = 1 / \tan \delta$ ）を得ることができる複合誘電体材料が望まれる。

一方、上記した特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体材料を

用いた場合には、基板のパターンが複合誘電体材料を充填しにくい形状であっても、充填性がよいという利点がある。しかしながら、特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体は、樹脂材料と誘電体材料の合計を 100 vol % とした場合に、誘電体材料の含有量が 30 vol % 以上になると、急激に電気抵抗率が低下してしまうという問題がある。複合誘電体を用いて基板を作製する際には、高い誘電率  $\epsilon$  および低い  $\tan \delta$ 、つまり高い Q 値が求められることは上述の通りである。そして、複合材料において高い誘電率  $\epsilon$  を得るためには、誘電体材料の含有量を少なくとも 30 vol % 以上にする必要があるが、特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体では、誘電率  $\epsilon$  を高めるために誘電体材料の含有量を増やすと電気抵抗率が低下してしまうのである。

そこで本発明は、高い誘電率  $\epsilon$ 、低い  $\tan \delta$  および高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を提供することを課題とする。また本発明は、上記特性を兼ね備えるとともに、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な複合誘電体材料およびこれを用いた基板を提供することを課題とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明者が様々な検討を行ったところ、球状の誘電体セラミックス粉末に、複数の価数を有する遷移金属元素の酸化物を含有させることが、電気抵抗率を向上させる上で極めて有効であることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末は  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系 (R: 希土類元素、 $R_2O_3$ : 希土類元素の酸化物) であり、かつ、誘電体セラミックス粉末には、4 より小さい価数のイオンが少なくとも 2 以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料を提供する。また、誘電体セラミックス粉末としては、例えば粒子の球状度が 0.8 ~ 1 のものを用いることができる。

誘電体セラミックス粉末として  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系のものを用いると、高周波における誘電率  $\epsilon$  を向上させる上で有効である。ここで、誘電体セラミックス粉末が  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系である場合には、Ti の価数は 4 と

る。Tiの酸化物は酸素空位が生じやすく、n型半導体になりやすい。そこで、この空位を埋めやすい、価数の変動が可能な添加物を入れることにより、電気抵抗率を向上させることができる。この点に着目して、略球形の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物を含有させることにより、複合誘電体材料の電気抵抗率を向上させるというのが、本願の特徴である。ここで、価数を複数とりうる元素を対象としているのは、こうした元素は酸化または還元の際に価数の変動が生じやすく、酸素空位を埋めやすいためである。4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素としては、例えばMn, Cr, Fe, Co, Ni, Cuが挙げられるが、なかでも、MnおよびCrが好ましい。Mnは2～4、6、7という5つの価数をとることができ、しかも、価数が2または3のときに安定な元素であるため、アクセプターとして有効に機能する。同様の理由で、2～4、6という4つの価数をとることができるCrも、略球形の誘電体セラミックス粉末に含有させるべき元素として好ましい。

#### 【0008】

また、複合誘電体材料を作製する際に、誘電体セラミックス粉末の比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（0を含まず）と小さくなると、電気抵抗率が減少してしまう。この不具合を解消すべく、本発明者が検討を行ったところ、誘電体セラミックス粉末にMn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物のうち1種または2種以上を含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の比表面積が小さい場合であっても、電気抵抗率の低下を抑制することができることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物のうち1種または2種以上を含有し、かつ比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（0を含まず）であることを特徴とする複合誘電体材料を提供する。

#### 【0009】

上述した酸化物のなかでは、Mn酸化物が特に好ましい。複合誘電体材料中に

Mn酸化物を含有させる場合には、Mn酸化物の含有量をMnO換算で0.12 wt %以下（0を含まず）とすることが望ましい。この範囲でMn酸化物を含有させることによって、良好な誘電特性を保ちつつ、電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上、さらには $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上という高い値とすることが可能となる。Mn酸化物のより望ましい含有量は0.01～0.1 wt %である。

#### 【0010】

また、本発明に係る複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末を、その粒子の球状度が0.8～1であるものとすることにより、樹脂に対する誘電体セラミックス粉末の充填性が向上する。

さらに、本発明に係る複合誘電体材料では、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100 vol %としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量を40 vol %以上70 vol %以下とする。Mn酸化物等を誘電体セラミックス粉末に含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の含有量が40 vol %以上となった際にも電気抵抗率の低下を抑制することができる。

#### 【0011】

さらにまた、本発明に係る複合誘電体材料における樹脂材料としては、ポリビニルベンジルエーテル化合物が好ましい。ポリビニルベンジルエーテル化合物は、他の樹脂材料と比較して、誘電率 $\epsilon$ が低く、Q値が高いという優れた電気特性を有する（ $\epsilon = 2.5$ 、 $Q = 260$ ）。よって、本発明に係る樹脂材料としてポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた場合には、誘電特性が良好な複合誘電体材料を得ることができる。

#### 【0012】

また、本発明は、樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、誘電体セラミックス粉末は略球形であり、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100 vol %としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量が40 vol %以上70 vol %以下であるとともに、その電気抵抗率が $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とする基板を提供する。こうした特性を有する基板は、例えばMn酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を樹脂と混合することによって得ることができる。

さらに本発明は、その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板を提供することができる。この基板において、複合誘電体材料は、樹脂材料と、この樹脂材料と混合される、Mn酸化物を含有しかつ略球形の誘電体セラミックス粉末とを含むものとすることができる。

上述した本発明に係る基板は、電子部品用として用いることができ、特にGHz帯で用いられる電子部品用基板として好適である。なお、略球形の誘電体セラミックス粉末としては、例えば球状度が0.8～1のものを用いることができる。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施の形態に基づいて説明する。

本発明の複合誘電体材料は、樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを一つの特徴としている。

誘電体セラミックス粉末としては、例えば、チタン酸バリウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ストロンチウム系、二酸化チタン系の酸化物を挙げることができる。なかでも、チタン酸バリウム系の誘電体セラミックス粉末が好ましく、特に、 $BaO-R_2O_3-TiO_2$ 系（R：希土類元素、 $R_2O_3$ ：希土類元素の酸化物）でタングステンブロンズ構造を示す常誘電体セラミックス粉末は、高周波で良好な誘電体特性を示すため好ましい。ここで、希土類元素Rとは、Yを含む希土類元素（La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLu）の1種または2種以上である。なかでも、Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。

誘電体セラミックス粉末として $BaO-R_2O_3-TiO_2$ 系のものを用いる場合には、最終組成でBaO：6.67～21.67mol%、RO：6.67～26.67mol%、 $TiO_2$ ：61.66～76.66mol%、となるように配合することが望ましい。また、 $BaO-R_2O_3-TiO_2$ 系の組成に、適宜

B i, Z r, T a, G e, L i, B, M g等の酸化物を加えてもよい。B iを添加することにより、温度特性が改善されるとともに、誘電率 $\epsilon$ が向上する。また、Z r, T a, G e, L i, B, M gは温度特性を改善する上で有効である。

#### 【0014】

次に、誘電体セラミックス粉末に含有される、特有の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物について説明する。このような遷移金属元素の酸化物としては、例えばM n酸化物, C r酸化物, F e酸化物, C o酸化物, N i酸化物およびC u酸化物等が挙げられる（以下、M n酸化物, C r酸化物, F e酸化物, C o酸化物, N i酸化物およびC u酸化物を総称して、適宜、「M n酸化物等」と称する）。以下に示すように、M n, C r, F e, C o, N iおよびC uはいずれも複数の価数を取りうる元素である。つまり、これらの元素はいずれも4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ。

M n<sup>2+</sup>, M n<sup>3+</sup>, M n<sup>4+</sup>, M n<sup>6+</sup>, M n<sup>7+</sup>

C r<sup>2+</sup>, C r<sup>3+</sup>, C r<sup>4+</sup>, C r<sup>6+</sup>

F e<sup>2+</sup>, F e<sup>3+</sup>

N i<sup>2+</sup>, N i<sup>3+</sup>

C u<sup>2+</sup>, C u<sup>3+</sup>

#### 【0015】

M n等の元素は、酸化物または炭酸塩粉末として準備される。後述するように、M n等の元素は、母材となる誘電体セラミックス粉末を球状化する前に添加されるが、母材が酸化物であるため、M n等の元素も熔融時に酸化してしまう。よって、M n等の元素は最終的に酸化物として、誘電体セラミックス粉末に含有されることとなる。

#### 【0016】

複合誘電体材料におけるM n酸化物, C r酸化物, F e酸化物, C o酸化物, N i酸化物およびC u酸化物の含有量はM n O換算で0.12wt%以下（0を含まず）とする。この範囲でM n酸化物等を含有させることで、高い誘電特性を維持しつつ、電気抵抗率を向上させることができる。特に、複合誘電体材料中におけるM n酸化物等の含有量を0.01～0.1wt%以下とした場合には、複

合誘電体材料の電気抵抗率を  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  以上とすることができる。なお、この Mn 酸化物等の含有量は、焼成後の Mn, Cr 等の含有量から求められる換算値である。

#### 【0017】

Mn 酸化物等を含有する本発明の誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が 0.8~1 と真球に近い形状を有する。以下、図 1 を用いて、こうした球状の誘電体セラミックス粉末を得るのに好適な方法について説明する。なお、本発明において、以下に説明する方法以外の方法を用いて球状の誘電体セラミックス粉末を得ることももちろん可能である。

#### 【0018】

図 1 は、本発明に係る球状の誘電体セラミックス粉末（遷移金属元素 T の酸化物を含有）の製造工程を示すフローチャートである。図 1 に示すように、本実施の形態では、秤量工程（ステップ S101）、混合・乾燥工程（ステップ S103）、仮焼成工程（ステップ S105）、微粉碎工程（ステップ S107）、スラリー化工程（ステップ S109）、造粒・球状化工程（ステップ S111）、アニール工程（ステップ S113）および凝集解砕工程（ステップ S115）を経ることによって、遷移金属元素 T の酸化物を含有する球状の誘電体セラミックス粉末が作製される。以下、各工程について詳述する。

#### 【0019】

まず、秤量工程（ステップ S101）において、原料粉末を秤量する。例えば、 $\text{BaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  系の組成を有し、かつ Mn 酸化物を含有する誘電体セラミックス粉末を最終的に得たい場合には、原料粉末として BaO、R 化合物（例えば  $2\text{Nd}(\text{OH})_3$ ）、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  をそれぞれ秤量する。

続く混合・乾燥工程（ステップ S103）では、秤量工程（ステップ S101）で秤量した各原料粉末に分散剤を添加し、ボールミル等を用いて混合する。なお、分散剤の添加量は、出発原料粉末の合計量に対し、固形分で 0.1~0.3 wt % 程度とすればよい。分散剤が添加された混合物をバット等に載置し、10~40 時間ほど乾燥させた後、続く仮焼成工程（ステップ S105）に進む。

#### 【0020】

仮焼成工程（ステップ S 1 0 5）では、分散剤が添加された混合材料を 1 1 0 0 ～ 1 4 0 0 ℃ で 1 ～ 5 時間程度焼成する。仮焼成された混合材料は、続く微粉碎工程（ステップ S 1 0 7）で平均粒径が 0. 8 ～ 1. 2  $\mu$  m になるまで微粉碎される。なお、微粉碎の際にも、ボールミルを用いることができる。

#### 【0021】

スラリー化工程（ステップ S 1 0 9）では、微粉碎された混合材料に分散媒を固形分で 0. 1 ～ 0. 3 w t % 程度添加した後に、ボールミルまたはアトライタ等の混合機を用いて混合することでスラリーが作製される。分散媒として水を用いることができるが、出発原料粉末の分散性を向上するために分散剤を添加することが推奨される。出発原料粉末同士を機械的に結合するための結合剤、例えば P V A（ポリビニルアルコール）を添加することもできる。

#### 【0022】

続く造粒・球状化工程（ステップ S 1 1 1）では、スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法を用いて顆粒粉末が作製され、これをバーナー炉で熔融することによって球状粉末が作製される。すなわち、まず、スラリー化工程（ステップ S 1 0 9）で作製したスラリー（出発原料粉末を含むスラリー）をスプレー・ノズルまたは回転ディスク等により噴霧して液滴を形成する。ここで、スプレー・ノズルは、上記のスラリーと圧縮気体とを噴霧するためのものであり、2 流体ノズル、あるいは 4 流体ノズルを用いることができる。圧縮気体とともにスプレー・ノズルから吐出されたスラリーは微粒化されて噴霧を形成する。噴霧中の液滴の粒径は、スラリー流量と圧縮気体の圧力の比率により制御することができる。液滴の粒径を制御することにより、最終的に得られる顆粒粉末の粒径を制御することができる。噴霧状態のスラリーが自由落下する過程で水分を乾燥するための熱を与えることにより、液体成分を乾燥、除去した粉末を得ることができる。この熱は、スプレー・ノズルから吐出する気体を加熱気体とする、あるいは噴霧雰囲気に加熱気体を供給することにより与えることができる。乾燥のためには、1 0 0 ℃ 以上の加熱気体を用いればよい。スプレー・ノズルによる噴霧および乾燥の工程は、所定のチャンバ内で行われる。スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法により得られる粉体は、通常、顆粒粉末である。この顆粒粉末の粒径は、前述のように

、スラリーと圧縮気体との比率によって制御することができる。スラリー同士を衝突させることにより小さな液滴を作製することもできる。

#### 【0023】

以上のようにして得られた顆粒粉末を燃焼炎中に供給する。

供給された顆粒粉末は、燃焼炎中に所定時間だけ滞留する。滞留中に顆粒粉末は、熱処理される。具体的には、顆粒粉末が溶融し、球状粒子を構成する。顆粒粉末が2種類以上の元素の粒子から構成される場合には、溶融時に反応することにより最終的に得たい誘電体材料、例えばMn酸化物等を含有する誘電体材料を構成する。なお、燃焼炎中に供給される顆粒粉末は、乾式状態で供給することもできるが、当該顆粒粉末を含むスラリーとして湿式状態で供給することもできる。

#### 【0024】

燃焼炎を得るための燃焼ガスは、特に制限されない。LPG、水素、アセチレン等公知の燃焼ガスを用いることができる。本発明では、酸化物を処理するため、燃焼炎酸化度を制御する必要がある、燃焼ガスに対して適当量の酸素を供給することが望まれる。LPGを燃焼ガスとして用いる場合にはLPG供給量の5倍の酸素を、アセチレンを燃焼ガスとして用いる場合にはアセチレン供給量の2.5倍の酸素を、また水素を燃焼ガスとして用いる場合には水素供給量の0.5倍の酸素を供給すると等量となる。この値を基準として酸素供給量を適宜設定することにより、燃焼炎の酸化度を制御することができる。これら燃焼ガスの流量は、バーナのサイズに応じて適宜定めればよい。

#### 【0025】

燃焼炎の温度は、燃焼ガスの種類、量、酸素との比率、顆粒粉末の供給量等によって変動する。LPGを用いる場合には約2100℃まで、アセチレンを用いる場合には約2600℃までの温度を得ることができる。

燃焼炎に対する顆粒粉末の供給の手法は、顆粒粉末が燃焼炎内に入る限り制限はない。しかし、バーナから炎の軸に沿って供給することが望ましい。燃焼炎内を顆粒粉末が通過する時間をより長くするためである。したがって、燃焼炎下部に達する前に顆粒粉末が燃焼炎の外に漏洩しないように制御することが望ましい。

## 【0026】

顆粒粉末の供給は、酸素等のキャリア・ガスを用いて行われるが、流動性の良好な顆粒粉末を用いていることで、キャリア・ガスによる搬送性が高まる。ちなみに、粉碎粉をキャリア・ガスにて搬送しようとする、と、粉碎粉は不規則形状をなし、かつ粒度分布も大きいので、流動性が劣り、搬送性が悪い。

また、当然のことではあるが、供給する顆粒粉を増加するためには、キャリア・ガス量を増加する必要がある、キャリア・ガスに酸素を用いる場合は、支燃ガスである酸素の量を減少させ、キャリア・ガスと支燃ガスとの混合比率を調整する必要がある。

## 【0027】

造粒・球状化工程（ステップS111）を経た後、アニール工程（ステップS113）に進む。アニール工程（ステップS113）では、球状の顆粒粉末は、熱処理温度1000～1300℃で約2～5時間、保持される。このアニール工程（ステップS113）により、造粒・球状化工程（ステップS111）においてアモルファス状になった球状の顆粒粉末が再結晶化される。なお、熱処理雰囲気は、例えば大気中とすることができる。

また、上記した造粒・球状化工程（ステップS111）における熔融で、粉末同士が反応して部分的にくっついてしまうことがある。このくっつきを解消するために行われるのが、凝集解砕工程（ステップS115）である。凝集解砕工程（ステップS115）では、ボールミル等を使用して、部分的に付着した粉同士の解砕を行う。

## 【0028】

以上のステップS101～ステップS115を経ることにより得られる球状粉末の平均粒径は、0.1～50  $\mu\text{m}$  程度であり、特に0.5～10  $\mu\text{m}$  程度の粒子を得ることが可能である（平均粒径の測定には、日本精機（株）製マイクロトラックを使用。後述の実施例も同様）。

誘電体セラミックス粉末と樹脂とを混合して複合誘電体材料を得る場合には、誘電体セラミックス粉末の平均粒径は、0.5～10  $\mu\text{m}$  とする。誘電体セラミ

ックス粉末の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満になると、高い誘電体特性、具体的には $2\text{GHz}$ において8以上、さらには10以上の誘電率 $\epsilon$ を得ることが困難である。また、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満と小さい場合には、樹脂との混練がしにくいという不都合も生じ、誘電体セラミックス粉末の粒子が凝集して不均一な混合体となるなど、取り扱いが困難となる。

一方、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、誘電体特性は良好であるものの、パターン等が作製し難く、厚さの薄い平滑な基板を得にくいという問題が生じる。よって、誘電体セラミックス粉末の平均粒径は、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ とする。誘電体セラミックス粉末の望ましい平均粒径は $1\sim 6\mu\text{m}$ 、さらに望ましい平均粒径は $1\sim 3\mu\text{m}$ である。誘電体セラミックス粉末の平均粒径を $0.5\sim 10\mu\text{m}$ とすることによって、 $2\text{GHz}$ という高い周波数帯域においても、10以上の誘電率 $\epsilon$ および300以上のQ値を得ることが可能となる。

#### 【0029】

また上述した方法によれば、粒子の球状度が $0.8\sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることができる。また、球状度が $0.85\sim 1$ 、さらには $0.9\sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることもできる。球状度が $0.8$ 以上である誘電体セラミックス粉末を用いた場合には、樹脂材料に対して均一に分散しやすくなる。

ここで「球状」とは、表面が平滑な完全な球状のほか、極めて真球に近い多面体を含む。具体的には、Wulffモデルで表されるような安定な結晶面で囲まれた等方的な対称性を有し、かつ球状度が1に近い多面体粒子も含まれる。また、微小な凹凸が表面に形成されている粒子、あるいは楕円状の断面を有する粒子であっても、球状度が $0.8\sim 1$ の範囲にあれば、本発明で言う球状に該当する。ここで「球状度」とは、Wadellの実用球状度、すなわち粒子の投射面積に等しい円の直径と粒子の投射像に外接する最小円の直径の比である。

#### 【0030】

なお、本発明においては、2以上の粒子が融着している場合には、それぞれの粒子を1つの粒子とみなして球状度を算出することとする。粒子に突起がある場合についても同様である。また、原料粉末としてのBaO、R化合物（例えば2

$\text{Nd}(\text{OH})_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ を、混合・乾燥工程（ステップS103）で混合する例を上述したが、最終的にMn酸化物となる $\text{MnCO}_3$ の添加のタイミングはこれに限られるものではない。つまり、造粒・球状化工程（ステップS111）に先だって、 $\text{MnCO}_3$ が添加されていればよいため、例えば微粉碎工程（ステップS107）で添加することも可能である。

#### 【0031】

本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末と樹脂との合計を100vol%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量は40vol%以上70vol%以下とする。誘電体セラミックス粉末の量が40vol%未満になる（樹脂の量が60vol%を超える）と誘電体セラミックス粉末の充填性が悪くなり、誘電率 $\epsilon$ が低下してしまう。つまり、誘電体セラミックス粉末を含有する効果がありみられない。一方、誘電体セラミックス粉末の量が70vol%を超える（樹脂の量が30vol%未満になる）と、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物が得られなくなる。その結果、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、誘電体セラミックス粉末を添加しない場合に比べて、Q値が大きく低下することもある。よって、誘電体セラミックス粉末の含有量は40vol%以上70vol%以下とする。望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は40～65vol%、さらに望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45～60vol%である。但し、誘電体セラミックス粉末の最適含有量は基板パターンの形状に応じて変動するものであり、基板パターンの形状が比較的微細なものである場合には、望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45～55vol%程度である。

#### 【0032】

上述の通り、本発明の誘電体セラミックス粉末は球状であるため、誘電体セラミックス粉末の含有量を40vol%以上、さらには50vol%以上とした場合であっても樹脂材料への分散性が良好であり、樹脂材料の流動性を損なうことなく充填することができる。よって、本発明の誘電体セラミックス粉末を樹脂材料と混合し、この混合物を用いて基板を作製した場合には、粉碎粉を用いた場合と比較して誘電体セラミックス粉末の充填量を向上させることができ、その結果

として高い誘電率  $\epsilon$  を有する基板を得ることが可能となる。

これに対し、球状ではない誘電体セラミックス粉末、例えば従来の方法で作製した粉碎粉を用いた場合には、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 vol % 程度になると樹脂材料の流動性が損なわれてしまい、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量を 45 vol % 以上とすることは非常に困難である。仮に、45 vol % 以上充填できたとしても、基板作製の際に誘電体セラミックス粉末がパターンエッジ等に入り込むことが困難となり、結果として部分的に空隙が生じた強度の弱い基板となってしまう。

### 【0033】

次に、誘電体セラミックス粉末中に、4 より小さい価数のイオンが少なくとも 2 以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物、例えば Mn 酸化物等を含有させることによる利点を示す。図 8 は、誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示す図である。図 8 に示すように、最終組成に Mn 酸化物を含有しない球状粉末については、誘電体セラミックス量が 30 vol % 以下と、少量の場合には  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  以上の高い誘電率  $\epsilon$  を示すが、誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 vol % 以上になると、電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$  近辺まで低下してしまう。これに対し、最終組成に Mn 酸化物を含有する球状粉末については、誘電体セラミックス粉末の含有量が 50 vol % の場合であっても、高い電気抵抗率を維持することができる。以上の結果から、最終組成に Mn 酸化物を含有する球状粉末は、誘電体セラミックス粉末の含有量を 40 vol % 以上とした場合（つまり、誘電体セラミックス粉末の含有量を、高い誘電率  $\epsilon$  を得るために必要とされる量とした場合）であっても、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  以上、さらには  $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$  以上の電気抵抗率を維持することが可能となることがわかる。なお、図 8 では、4 より小さい価数のイオンが少なくとも 2 以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物として、Mn 酸化物を用いた場合を例にして説明したが、4 より小さい価数のイオンが少なくとも 2 以上の価数状態をもつ他の遷移金属元素、例えば Cr 酸化物、Fe 酸化物、Co 酸化物、Ni 酸化物、Cu 酸化物等を用いた場合であっても、同様の効果を得ることができる。

### 【0034】

以上、誘電体セラミックス粉末と球状粉末を用いる場合について説明したが、Mn 酸化物等を含有させることによる電気抵抗率の向上は、誘電体セラミックス粉末の比表面積が  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である場合に顕著である。誘電体セラミックス粉末の比表面積が減少するにつれて、電気抵抗率が低下する傾向があるが、誘電体セラミックス粉末に本願が推奨する Mn 酸化物を所定量含有させることで、誘電体セラミックス粉末の比表面積が  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、さらには  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の場合であっても、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上の電気抵抗率を得ることができる。

#### 【0035】

次に、本発明の複合誘電体材料における樹脂材料について説明する。樹脂材料としては有機高分子樹脂が望ましい。有機高分子樹脂としては、重量平均絶対分子量が 1000 以上の 1 種または 2 種以上の樹脂で構成される樹脂組成物であって、炭素原子と水素原子の原子数の和が 99% 以上からなり、かつ樹脂分子間の一部またはすべてが相互に化学的結合している耐熱性低誘電性高分子材料であることが好ましい。このような構成を有する有機高分子樹脂を用いることによって、高周波数帯域において、高い誘電率  $\epsilon$  および高い Q 値を有する複合誘電体材料を得ることができる。

#### 【0036】

上記のように、重量平均絶対分子量が 1000 以上の樹脂組成物の耐熱性低誘電性高分子材料を用いるのは、十分な強度、金属との密着性、および耐熱性を得るためである。重量平均絶対分子量が 1000 より小さいと、機械的物性、耐熱性が不足してしまう。

また、炭素と水素の原子数の和を 99% 以上とするのは、存在する化学的結合を非極性結合とするためであり、これにより高い Q 値が得られやすくなる。一方、炭素と水素の原子数の和が 99% より少ない場合、特に酸素原子や、窒素原子等の有極性分子を形成する原子数が 1% より多く含まれる場合には、Q 値が小さくなってしまう。

特に好ましい重量平均絶対分子量は 3000 以上、さらに好ましくは 5000 以上である。このときの重量平均絶対分子量の上限に特に制限はないが、通常 1

000万程度である。

【0037】

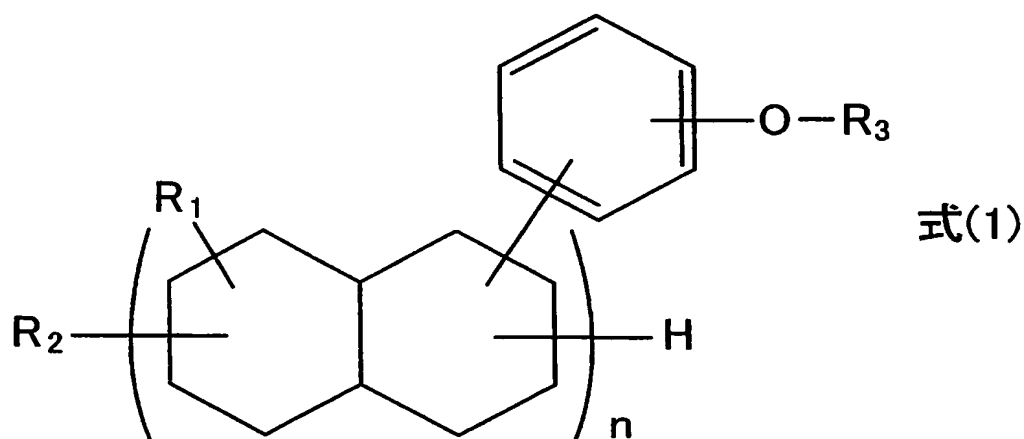
上記の有機高分子樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン等の非極性 $\alpha$ -オレフィンの単独ないし共重合体〔以下、(共)重合体ともいう〕、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、フェニルブタジエン、ジフェニルブタジエン等の共役ジエンの各単量体の(共)重合体、スチレン、核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -置換スチレン、例えば $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン等の炭素環含有ビニルの各単量体の(共)重合体等が挙げられる。

【0038】

本発明に用いる樹脂として特に好ましいのは、ポリビニルベンジルエーテル化合物である。ポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式(1)で表されるものが好ましい。

【0039】

【化1】



【0040】

式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表す。 $R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R_2$ で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0041】

$R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100が好ましく、より好ましくは40:60～0:100である。

$n$ は2～4の数である。

【0042】

なお、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

【0043】

先に示した式(1)で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組み合わせで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0044】

## 【化2】

$R_1$	$R_2$	$R_3$ H:ビニルベンジル(モル比)	n
メチル	ベンジル	0:100	3
メチル	ベンジル	5:95	3
メチル	ベンジル	60:40	3
メチル	ベンジル	40:60	3
メチル	ベンジル	20:80	3

## 【0045】

式(1)で表される化合物は、式(1)において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平9-31006号公報の記載を参照することができる。

## 【0046】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50質量%程度である。

## 【0047】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシア

ネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90質量%程度である。とりわけ好ましいのは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアネート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

#### 【0048】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100質量部に対して10質量部以下である。

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃である。

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

#### 【0049】

本発明における樹脂には、補強材を添加することができる。補強材は機械的強度や寸法安定性を向上させる上で有効であり、回路用基板を作製するにあたっては、通常、所定量の補強材が樹脂に添加される。

補強材としては、繊維状または板状あるいは粒状等の非繊維状の補強材を挙げることができる。繊維状の補強材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、硼酸アルミニウム繊維、セラミック繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、金属繊維、ホウ酸マグネシウムウイスカまたはその繊維、チタン酸カリウムウイスカまたはその繊維、酸化亜鉛ウイスカ、ボロンウイスカ繊維等の無機繊維および炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維

、アラミド繊維、ポリイミド繊維等が挙げられる。繊維状の補強材を用いる場合には、特開 2001-187831 号公報等に記載の、いわゆる含浸方法を採用することができる。要するに、誘電体セラミックス粉末と樹脂とがスラリー状に調整された塗工槽に、シート状に成形した繊維状の補強材を浸漬すればよい。

#### 【0050】

また、非繊維状の補強材としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト等の珪酸塩、二硫化モリブデン、アルミナ、塩化珪素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、ガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカ等の針状、板状、あるいは粒状の補強材等が挙げられ、これらは中空であってもよい。非繊維状の補強材を用いる場合には、樹脂に添加すればよい。

#### 【0051】

これらの補強材は、1 種だけ用いてもよく、2 種類以上併用することが可能であり、必要によりシラン系ならびにチタン系カップリング剤で予備処理して使用することができる。特に好ましい補強材は、ガラス繊維である。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いられるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、チョップドストランドマット、連続長繊維マット、織物、編物等の布帛状ガラス、ミルドファイバー等から選択して用いることができる。

複合誘電体材料中の補強材の含有量は、10～30 wt % の範囲であることが好ましい。より好ましくは 15～25 wt % である。

#### 【0052】

本発明の複合誘電体材料は以下のような製造方法に従うことが好ましい。

まず、上述の方法に従い、粒子形が球状であり（または比表面積が  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下）、かつ Mn 酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を得る。そして、粒子形が球状である誘電体セラミックス粉末（または比表面積が  $1.2 \text{ m}^2$

／g以下の誘電体セラミックス粉末)と樹脂を所定量ずつ調合して混合する。なお、混合は、例えば、乾式混合によっても行えるが、ボールミル、攪拌機等でトルエン、キシレン等の有機溶剤中で十分に混合するのが望ましい。

このスラリーを90～120℃で乾燥し、誘電体セラミックス粉末と樹脂との固まりを得る。この固まりを粉碎して誘電体セラミックス粉末と樹脂の混合粉末を得る。スラリーから混合粉末にする方法は、スプレー・ドライヤ等の顆粒製造装置を用いることが望ましい。

混合粉末の平均粒径は50～1000  $\mu\text{m}$ 程度とすればよい。

次に、この混合粉末を100～150℃で所望の形状にプレス成形し、この成形物を100～200℃、30～900分硬化させる。この硬化に際しては、前述の補強材を存在させてもよい。

#### 【0053】

本発明の複合誘電体材料は、上述のように、誘電体セラミックス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物等の樹脂の重合ないし硬化前に混合することが好ましいが、重合ないし硬化後に混合してもよい。ただし、完全に硬化した後ににおける誘電体セラミックス粉末の混合は望ましくない。

#### 【0054】

本発明の複合誘電体材料は、フィルムとして、あるいはバルク状や所定形状の成形体で、そしてフィルム状のラミネーションとして、など種々の形態で用いることができる。したがって高周波用の電子機器や電子部品(共振器、フィルタ、コンデンサ、インダクタ、アンテナ等)の各種基板、チップ部品としてのフィルタ(例えば多層基板であるCフィルタ)、共振器(例えばトリプレート型共振器)、あるいは誘電体共振器等の支持台、さらには各種基板ないし電子部品のハウジング(例えばアンテナ棒ハウジング)、ケーシング、あるいは電子部品やそのハウジングやケーシング等に用いることができる。基板としては従来のガラスエポキシ基板の代替品としての用途が期待され、具体的には部品搭載用オンボード基板、Cu張り積層板およびメタルベース／メタルコア基板等が挙げられる。さらには回路内蔵基板、アンテナ基板(パッチアンテナ等)にも用いることができる。また、CPU用オンボード基板にも用いることができる。

## 【0055】

なお、電極の形成は、Cu等の金属箔で粉末を挟んでプレスしながら硬化させて行うことや、完全硬化する前の段階で片面もしくは両面にCu箔等の金属箔を張り付け、プレスしながら硬化させて行うことや、プレスで金属箔を付けて仮硬化させた後、別に熱処理によって硬化を進めて行うことや、成形物を硬化させた後、金属の蒸着やスパッタ、無電解めっきや（樹脂）電極等の塗布により行うことができる。

## 【0056】

本発明の複合誘電体材料およびこれを用いた基板は、GHz帯域においても好適に使用することができ、周波数帯域が2GHzの場合において10以上の誘電率 $\epsilon$ 、および300以上のQ値を有することができる。しかも、こうした高い誘電特性を維持しつつ、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有することができる。

## 【0057】

## 【実施例】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

## 〔実験例1〕

誘電体セラミックス粉末に対する好ましい添加剤を検討するために行った実験を、実験例1として示す。

## (実施例1)

出発原料粉末として、BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を総量で1.5kg用意し、純水中で混合して、濃度60%のスラリーを作製した。これに分散剤（製品名：東亜合成社製 A-30SL（10%溶液））をスラリー2.5kgに対して30cc添加して、ボールミルを用いて回転数85rpmで16時間混合した。次いで、この混合材料を24時間乾燥した後、空气中で1225℃、2時間仮焼して誘電体セラミックス材料を得た。この誘電体セラミックス材料を水を用いて濃度60%のスラリーとし、ボールミルで平均粒径0.4～1.5μmになるように微粉碎した。そして、これを乾燥して誘電体セラミックス粉末を得た。この粉末に添加剤としてMnCO<sub>3</sub>を0.025～0.2wt%添加する

とともに、水を加え、濃度 60% のスラリーを作製した。さらにスラリー 3.1 kg に対して PVA (ポリビニルアルコール) 溶液 (製品名: クラレ社製 PVA 205C (15% 溶液)) を 200 cc および上記した分散剤 40 cc を添加して、ボールミルを用いて回転数 85 rpm で 15 時間混合し、スラリーを作製した。このスラリーをスプレー・ドライヤを用いて噴霧造粒して顆粒粉末を作製した。次いで、上述した方法を適用して、球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。なお、スプレー・ドライヤおよびバーナー炉の設定、アニール、解碎の条件は以下の通りとした。最終的に得られた粉末の平均粒径は 3.8 ~ 4.9  $\mu\text{m}$  であり、粉末を構成する粒子の球状度は 0.85 ~ 0.92 に達していた。また、球状の誘電体セラミックス粉末の組成を分析したところ、BaO、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> および MnO が含有されていることが確認された。

#### 【0058】

##### <スプレー・ドライヤの設定>

入口温度: 180℃

スラリー供給量: 50 g/min (スラリー濃度 60%)

##### <バーナー炉の設定>

O<sub>2</sub>量: 25 L/min

N<sub>2</sub>量: 20 L/min (顆粒移送用)

LPG量: 5 L/min

##### <アニールの条件>

実施例 1、比較例 1 ~ 4: 大気中で、1000℃、4 時間焼成した。

##### <解碎の条件>

回転数 120 rpm で 4 時間解碎した。

#### 【0059】

##### (比較例 1)

添加剤として、MnCO<sub>3</sub> に代えて Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した以外は、実施例 1 と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

##### (比較例 2)

添加剤として、MnCO<sub>3</sub> に代えて SiO<sub>2</sub> を添加した以外は、実施例 1 と同様

の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例 3)

添加剤として、 $\text{MnCO}_3$ に代えて $\text{CaCO}_3$ を添加した以外は、実施例 1 と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例 4)

添加剤を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

### 【0060】

次いで、実施例 1、比較例 1～4 で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し、5 種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ 50 vol% とし、樹脂としては式 (1) に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

### 【0061】

5 種類の複合誘電体材料それぞれについて、誘電率  $\epsilon$  (2 GHz) を空洞共振器法 (摂動法) により測定した (ヒューレットパッカード (株) 製 スカラーシンセサイザースウィーパー 83620A、ネットワークアナライザー 8757C を使用)。さらには、Q 値を求めた。その結果を表 1 に示す。また、ヒューレットパッカード (株) 製 ウルトラハイレジスタンスメーター アドバンテスト R8340A を用いて、電気抵抗率を測定した。その結果についても表 1 に示す。

### 【0062】

【表 1】

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性 (2GHz)		絶縁抵抗	備考
				$\epsilon$	Q	電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	
実施例 1	$\text{MnCO}_3$	0.15	1000	10.71	304	$5.5 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例 1	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.0	1000	14.43	290	$4.5 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例 2	$\text{SiO}_2$	1.0	1000	11.36	335	$2.9 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例 3	$\text{CaCO}_3$	1.0	1000	11.85	270	$2.0 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例 4	なし	—	1000	9.33	312	$3.1 \times 10^{10}$	—

### 【0063】

表1を見ると、添加剤なしの比較例4よりも、添加剤ありの実施例1、比較例1～3の方が高い電気抵抗率を示すことがわかる。添加剤ありの実施例1、比較例1～3のなかでは、添加剤として $\text{MnCO}_3$ を添加した試料（実施例1）が、添加量が0.15wt%と微量であるにも拘わらず、 $5.5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ という最も高い電気抵抗率を示していることが注目される。また、この試料（実施例1）は、2GHzにおける誘電率 $\epsilon$ が10.71、Q値が304と、良好な誘電特性も示している。

一方、添加剤として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した試料（比較例1）、 $\text{SiO}_2$ を添加した試料（比較例2）および $\text{CaCO}_3$ を添加した試料（比較例3）は、添加剤なしの比較例4よりは高い電気抵抗率を示したが、その値は $2.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ ～ $4.5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ と、不十分な値にとどまった。また、添加剤として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した試料（比較例1）および $\text{CaCO}_3$ を添加した試料（比較例3）については、Q値がそれぞれ290、270と、300以下という低い値を示した。

以上の結果から、添加剤として $\text{MnCO}_3$ を添加することにより、優れた誘電特性および電気抵抗率を示す複合誘電体材料が得られることがわかった。

#### 【0064】

上記の実施例1、比較例1～4では、大気中で、1000℃、4時間焼成するという条件でアニールを行った。次に、アニールの条件を以下のように設定して、誘電体セラミックス粉末を作製した例を、実施例2、比較例5～8として示す。なお、アニールの条件以外は、実施例2は実施例1と同様の手法で行われたものである。また、比較例5は比較例1と、比較例6は比較例2と、比較例7は比較例3と、比較例8は比較例4と、それぞれ対応しており、アニールの条件以外は、それぞれ対応する比較例と同様の手法で得られたものである。

#### 【0065】

<アニールの条件>

実施例2、比較例5～8：大気中で、1100℃、4時間焼成した。

#### 【0066】

次いで、実施例2、比較例5～8で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し

、5種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ50vol%とし、樹脂としては式(1)に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

### 【0067】

5種類の複合誘電体材料それぞれについて、上述と同様の方法で誘電率 $\epsilon$  (2GHz) およびQ値を測定した。その結果を表2に示す。また、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果についても表2に示す。なお、比較の便宜のため、表2には実施例1、比較例1～4の誘電率 $\epsilon$  (2GHz)、Q値および電気抵抗率を示している。

### 【0068】

【表2】

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗	備考
				$\epsilon$	Q	電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	
実施例2	MnCO <sub>3</sub>	0.15	1100	12.10	355	$9.9 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
実施例1	MnCO <sub>3</sub>	0.15	1000	10.71	304	$5.5 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例5	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1100	13.17	368	$2.6 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1000	14.43	290	$4.5 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例6	SiO <sub>2</sub>	1.0	1100	10.80	365	$1.4 \times 10^{12}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例2	SiO <sub>2</sub>	1.0	1000	11.36	335	$2.9 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例7	CaCO <sub>3</sub>	1.0	1100	11.92	310	$1.4 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例3	CaCO <sub>3</sub>	1.0	1000	11.85	270	$2.0 \times 10^{11}$	微粉碎した粉に添加・混合
比較例8	なし	—	1100	11.58	359	$2.6 \times 10^{10}$	—
比較例4	なし	—	1000	9.33	312	$3.1 \times 10^{10}$	—

### 【0069】

表2に示すように、添加剤としてMnCO<sub>3</sub>を添加した試料(実施例2)は、2GHzにおける誘電率 $\epsilon$ が12.10、Q値が355と、良好な誘電特性を示した。電気抵抗率については、 $9.9 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ と、アニール温度が1000℃の場合(実施例1)よりも一層高い値を示した。

一方、添加剤としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料(比較例5)およびCaCO<sub>3</sub>を添加した試料(比較例7)は、アニール温度が1000℃の場合(比較例1、比

較例 3) の場合よりも、それぞれ電気抵抗率が低下した。また、 $\text{SiO}_2$  を添加した試料 (比較例 6) については、アニール温度が  $1000^\circ\text{C}$  の場合 (比較例 2) の場合よりも、電気抵抗率が増加したが、その値は  $1.4 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  にとどまった。

以上の結果から、アニール温度を  $1100^\circ\text{C}$  と設定した場合においても、添加剤として  $\text{MnCO}_3$  が有効であることがわかった。添加剤として  $\text{MnCO}_3$  を用いた場合には、 $2 \text{GHz}$  において  $12.0$  以上という高い誘電率  $\epsilon$ 、 $350$  以上という  $Q$  値を示すとともに、 $9.9 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$  という良好な電気抵抗率を示す複合誘電体材料を得ることができる。

#### 【0070】

##### 〔実験例 2〕

添加剤として  $\text{MnCO}_3$  を用いる場合の、好ましい添加量を確認するために行った実験を、実験例 2 として示す。

$\text{MnCO}_3$  の添加量を  $0.025 \text{wt}\%$ 、 $0.05 \text{wt}\%$ 、 $0.1 \text{wt}\%$ 、 $0.15 \text{wt}\%$ 、 $0.2 \text{wt}\%$ 、 $0.3 \text{wt}\%$ 、 $1.0 \text{wt}\%$  とした誘電体セラミックス粉末をそれぞれ作製し、以下の点を除いては、実施例 1 と同様の条件で複合誘電体材料を作製した。なお、誘電体セラミックス粉末の組成を分析したところ、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{MnO}$  が含有されていることが確認された。

7 種類の複合誘電体材料それぞれについて、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果を図 2 に示す。なお、比較の便宜のために、 $\text{MnCO}_3$  を添加していない試料の電気抵抗率も図 2 に併せて示す。

#### 【0071】

##### < $\text{MnCO}_3$ の添加のタイミング>

混合・乾燥工程 (ステップ S103) で、添加した。

##### <アニールの条件>

大気中で、 $1100^\circ\text{C}$ 、4 時間焼成した。

#### 【0072】

図 2 に示すように、 $\text{MnCO}_3$  をわずか  $0.025 \text{wt}\%$  添加 (焼成後の分析

値におけるMnO量: 0.015wt%) することで、抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 未満から $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ まで向上した。

さらに、MnCO<sub>3</sub>の添加量が0.05wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.03wt%)、0.1wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.06wt%)、0.15wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.09wt%)、0.2wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.12wt%) と増加するにつれて、電気抵抗率も増加した。MnCO<sub>3</sub>の添加量が0.1wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.06wt%) 以上になると、電気抵抗率は $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上という良好な値を示した。

以上の結果から、MnCO<sub>3</sub>は電気抵抗率を向上させる上で有効な添加物であり、MnCO<sub>3</sub>の添加量に比例して電気抵抗率が上昇することが確認された。また、焼成後の分析値におけるMnO量がわずかに0.015wt%である場合にも、添加の効果が顕著であった。よって、誘電体セラミックス粉末に占めるMn酸化物の含有量が0.01wt%程度と微量である場合にも、Mn酸化物による電気抵抗率の向上という効果を享受できると考えられる。なお、添加されたMnCO<sub>3</sub> (分子量114.94) は他の原料粉末とともに熔融され球状化される工程で、MnO (分子量70.94) になる。よって、最終分析値でのMnO量は、MnCO<sub>3</sub>の添加量を1.62で割ることで算出することができる。

#### 【0073】

次に、MnCO<sub>3</sub>の添加量を0.1wt%、0.3wt%、1.0wt%とした誘電体セラミックス粉末について、上述と同様の方法で誘電率 $\epsilon$  (2GHz) およびQ値を測定した。その結果をそれぞれ図3 (a)、(b) に示す。なお、比較の便宜のために、MnCO<sub>3</sub>を添加していない試料の誘電率 $\epsilon$  (2GHz) およびQ値も図3 (a)、(b) に併せて示す。

まず、図3 (a) を見ると、MnCO<sub>3</sub>の添加量が増加するにつれて、誘電率 $\epsilon$  は徐々に低下し、MnCO<sub>3</sub>の添加量が1.0wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.62wt%) になると、約11まで低下してしまう。よって、11.2以上、さらには約11.5の誘電率 $\epsilon$  を得るためには、MnCO<sub>3</sub>の添加量を0.3wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.19wt%) 以下

とすることが有効であると考えられる。

次に、図3 (b) を見ると、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が増加するにつれて、Q値が徐々に低下し、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が0.3wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.19wt%) になると、 $\text{MnCO}_3$ 無添加の場合よりもQ値が約15低下した。

以上の結果から、高い誘電率 $\epsilon$ およびQ値を兼備するには、 $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.3wt% (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.19wt%) 以下、さらには $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.01~0.2wt%の範囲 (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.006~0.12wt%) とすることが有効であることがわかった。 $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.01~0.2wt%の範囲 (焼成後の分析値におけるMnO量: 0.006~0.12wt%) で設定することにより、11.2以上の誘電率 $\epsilon$ および345以上のQ値を得ることができる。

以上の結果から、高い誘電特性を維持しつつ、電気抵抗率を上昇させるには、 $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.3wt%以下、つまり最終分析でのMnO量が0.19wt%以下となるようにすることが好ましい。より望ましいMnO含有量は、0.12wt%以下 (0を含まず)、さらに望ましいMnO含有量は0.01~0.1wt%である。

#### 【0074】

ここで、球状粉末を作製する際の、各工程における粒度分布の観察結果を図4および図5に示す。図4 (a) は図1に示した仮焼成工程 (ステップS105) 後の仮焼粗粉碎粉の粒度分布、図4 (b) は図1に示した微粉碎工程 (ステップS107) 後の微粉碎粉の粒度分布、図4 (c) は図1に示した造粒・球状化工程 (ステップS111) で作製されるスプレー顆粒の粒度分布をそれぞれ示している。また、図5 (a) は図1に示した造粒・球状化工程 (ステップS111) で熔融された熔融粉の粒度分布、図5 (b) は図1に示した凝集解砕工程 (ステップS115) 後の解砕粉の粒度分布をそれぞれ示している。なお、図4、図5中、「10%」は10%径を意味する。ここで、10%径とは、測定された粉末の全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが10%となる点の粒径をいう。同様に図4、図5中、「50%」は50%径を、そして「

100%」は100%径を意味し、その累積カーブがそれぞれ50%、100%となる点の粒径をいう。また、図4、図5中、「ピーク」は累積カーブのピーク値を示している。

#### 【0075】

図4、図5を見ると、仮焼粗粉碎粉、微粉碎粉、スプレー顆粒、熔融粉、解砕粉のいずれにおいても、 $\text{MnCO}_3$ を添加していない場合の粒径と、 $\text{MnCO}_3$ を0.20wt%添加した場合の粒径がほぼ一致していることがわかる。また、10%粒径、50%粒径、粒度分布のピーク値については、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が増加してもほとんど変動していないことが確認された。

以上の結果から、 $\text{MnCO}_3$ を添加することによる粒度分布への影響はほとんどないといえる。

#### 【0076】

$\text{MnCO}_3$ を混合・乾燥工程（ステップS103）で添加した場合の特性について上述した。次に、実施例1と同様に、微粉碎工程（ステップS107）で $\text{MnCO}_3$ を混合した場合の、 $\text{MnCO}_3$ の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を、表3、表4にそれぞれ示す。表3は、アニールの条件を1100℃で4時間保持とした試料の特性を、表4は、アニールの条件を1150℃で4時間保持とした試料の特性をそれぞれ示している。

#### 【0077】

【表3】

添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗 電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	備考
			$\epsilon$	Q		
$\text{MnCO}_3$	0.05	1100	11.73	354	$2.7 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
$\text{MnCO}_3$	0.10	1100	11.44	351	$3.4 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
$\text{MnCO}_3$	0.15	1100	12.10	355	$9.9 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
$\text{MnCO}_3$	0.20	1100	11.47	352	$4.6 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合

#### 【0078】

【表 4】

添加剤	添加量 (wt%)	アニール	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗	備考
		(°C)	$\epsilon$	Q	電気抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )	
MnCO <sub>3</sub>	0.05	1150	12.18	363	$2.6 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.10	1150	12.07	359	$2.2 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.15	1150	12.21	358	$3.3 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.20	1150	11.64	347	$2.4 \times 10^{13}$	微粉碎した粉に添加・混合

【0079】

表3および表4を見ると、アニールの温度が1100℃、1150℃のいずれの場合も、良好な誘電特性、具体的には2GHzという高周波帯域で10以上の誘電率 $\epsilon$ および300以上のQ値を示していることがわかる。

電気抵抗率についても、アニールの温度が1100℃、1150℃のいずれの場合においても、 $2.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上という高い値を示した。上述した図2では、MnCO<sub>3</sub>の添加量に伴う電気抵抗率の変動に、ピークは観察されなかったが、表3、表4を見ると、MnCO<sub>3</sub>の添加量が0.15wt%（最終分析値でのMnO量：0.09wt%）の場合に最も高い電気抵抗率を示していることがわかる。よって、微粉碎工程（ステップS107）でMnCO<sub>3</sub>を混合する場合には、誘電体セラミックス粉末におけるMnO含有量が、0.05～0.25wt%、さらには0.01～0.02wt%となるようにMnCO<sub>3</sub>を添加することが望ましいといえる。また、表3に示した試料と、表4に示した試料の特性を比較すると、表3に示した試料の方が高い電気抵抗率を示していることから、MnOを含有させることで電気抵抗率を向上させるには、アニールの温度を1100℃とすることが有効である。

【0080】

## 〔実験例3〕

誘電体セラミックス粉末の比表面積と、抵抗率との関係を確認するために行った実験を、実験例3として示す。

表5に示す組成になるように原料粉末を配合し、17種類の誘電体セラミックス粉末を作製した。次いで、各誘電体セラミックス粉末にそれぞれ樹脂を混合して、17種類の複合誘電体材料を得た。なお、表5に示した試料No. 14、試料No. 17については、添加剤として $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を粉碎後にそれぞれ添加した。

こうして得られた複合誘電体材料の比表面積および電気抵抗率を測定した。その結果を図6に示す。

【0081】

【表 5】

	組成 (wt%)					添加剤 (wt%)	粉末の 種類	球状度	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	備考
	BaO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO						
1	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.97	0.459	$7.7 \times 10^{10}$	最終組成にMnOなし
2	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.98	3.436	$5.1 \times 10^{10}$	最終組成にMnOなし
3	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.85	2.688	$1.0 \times 10^{11}$	最終組成にMnOなし
4	16.596	38.863	41.702	—	—	—	球状粉末	0.92	3.097	$6.1 \times 10^{12}$	最終組成にMnOなし
5	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.88	1.824	$5.8 \times 10^9$	最終組成にMnOなし
6	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.99	1.702	$5.3 \times 10^{10}$	最終組成にMnOなし
7	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.92	2.097	$6.1 \times 10^{10}$	最終組成にMnOなし
8	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.83	1.570	$1.1 \times 10^{11}$	最終組成にMnOなし
9	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.81	2.235	$3.1 \times 10^{11}$	最終組成にMnOなし
10	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.96	2.092	$2.0 \times 10^{11}$	最終組成にMnOなし
11	18.932	41.188	39.88	—	—	—	破碎粉末	0.72	1.600	$4.3 \times 10^{13}$	最終組成にMnOなし
12	18.932	41.188	39.88	—	—	—	破碎粉末	0.63	1.819	$3.1 \times 10^{13}$	最終組成にMnOなし
13	18.932	41.188	39.88	—	—	—	球状粉末	0.94	0.465	$2.6 \times 10^{10}$	最終組成にMnOなし
14	18.932	41.188	39.88	—	—	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.15	球状粉末	0.87	0.798	$2.6 \times 10^{11}$	最終組成にMnOなし
15	16.596	38.863	41.702	2.751	0.088	—	破碎粉末	0.61	1.617	$4.7 \times 10^{13}$	最終組成にMnOあり
16	16.596	38.863	41.702	2.751	0.088	—	球状粉末	0.83	0.426	$4.5 \times 10^{13}$	最終組成にMnOあり
17	18.932	41.188	39.88	—	—	MnCO <sub>3</sub> 0.15	球状粉末	0.90	0.454	$9.9 \times 10^{13}$	最終組成にMnOあり

【0082】

図6に示すように、焼成後にMnOを含有しない試料（図6中では「Mn無し」）については比表面積が小さくなるにしたがって、電気抵抗率が減少する傾向がみられた。これに対し、焼成後にMnOを含有する試料（図6中では「Mn有り」）については、比表面積に拘わらず、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ という高い電気抵抗率を示した。

したがって、比表面積が $1.2 \text{m}^2/\text{g}$ と小さい誘電体セラミックス粉末を用いて複合誘電体材料を作製する場合には、誘電体セラミックス粉末にMnOを含有させることで、電気抵抗率の低下を抑制できることがわかった。

#### 【0083】

##### 〔実験例4〕

本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板の特性を確認するために行った実験を実験例4として示す。

最終組成が16.596wt%のBaO、38.863wt%のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、41.702wt%のTiO<sub>2</sub>、2.751wt%のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.088wt%のMnOの組成になるように秤量した以外は、実施例1と同様の手順で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。得られた粉末の平均粒径は5 $\mu\text{m}$ であった。

また、比較例として、上記した組成を有する誘電体材料をボールミルを用いて粉碎し、平均粒径2 $\mu\text{m}$ の破碎粉（誘電体セラミックス粉末）を得た。

次いで、球状粉、破碎粉にそれぞれ樹脂を混合し、複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、球状粉、破碎粉ともに50vol%とし、樹脂としては式(1)に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

#### 【0084】

球状粉を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル1という）と破碎粉を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル2という）の流れ性を比較するために、ガラスエポキシ樹脂からなる基材にパターンを作製し、サンプル1、サンプル2を基材に被覆させて以下に示す条件で加圧成形し、基板を得た。

#### 【0085】

加圧成形条件：

圧力:  $40 \text{ kgf/cm}^2$

温度: 室温の状態から  $150^\circ\text{C}$  まで昇温し、30 分間保持した。その後、 $195^\circ\text{C}$  まで昇温し、3 時間保持した。

#### 【0086】

こうして作製した基板の断面を顕微鏡で観察した。その結果を図 7 に模式的に示す。

図 7 (a) に示すように、サンプル 2 を用いて作製した基板は、パターンエッジ近傍にボイドが確認された。これに対し、図 7 (b) に示すように、サンプル 1、つまり球状粉を用いた場合には、パターンエッジ近傍においても球状粒子が入り込んでいることが確認された。以上の結果から、本発明に係る球状粉末を用いた複合誘電体材料は流れ性が良好であることがわかった。

#### 【0087】

次に、本発明に係る複合誘電体材料を用いて作製した基板について、誘電率  $\epsilon$  ( $2 \text{ GHz}$ ) を空洞共振器法 (摂動法) により測定した (ヒューレットパッカード (株) 製 83260A、8757C を使用)。さらには、Q 値を求めた。その結果を表 6 に示す。また、前述と同様の方法で基板の電気抵抗率を測定した。その結果についても表 6 に示す。

#### 【0088】

【表 6】

アニール	誘電特性 (2GHz)		絶縁抵抗	備考
( $^\circ\text{C}$ )	$\epsilon$	Q	電気抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )	
1000	11.76	359	$4.5 \times 10^{13}$	$\text{MnCO}_3$ は混合時に添加

#### 【0089】

表 6 に示すように、本発明に係る複合誘電体材料を用いて作製した基板は、 $4.5 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$  という高い電気抵抗率を示した。しかも、この基板は、11 以上という誘電率  $\epsilon$ 、350 以上という Q 値を示し、良好な誘電特性を示した。

【0090】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、高い誘電率 $\epsilon$ およびQ値、高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を得ることができる。また、本発明によれば、良好な誘電体特性と電気抵抗率を有し、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な複合誘電体材料およびこれを用いた基板を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 球状粉末の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】 実験例2で作製した複合誘電体材料の電気抵抗率を示す図である。

【図3】 実験例2で作製した複合誘電体材料の誘電率 $\epsilon$ （2GHz）およびQ値を示す図である。

【図4】 仮焼粗粉碎粉、微粉碎粉およびスプレー顆粒の粒度分布を示す図である。

【図5】 熔融粉および解砕粉の粒度分布を示す図である。

【図6】 実験例3で作製した複合誘電体材料の比表面積および電気抵抗率の測定結果を示す図である。

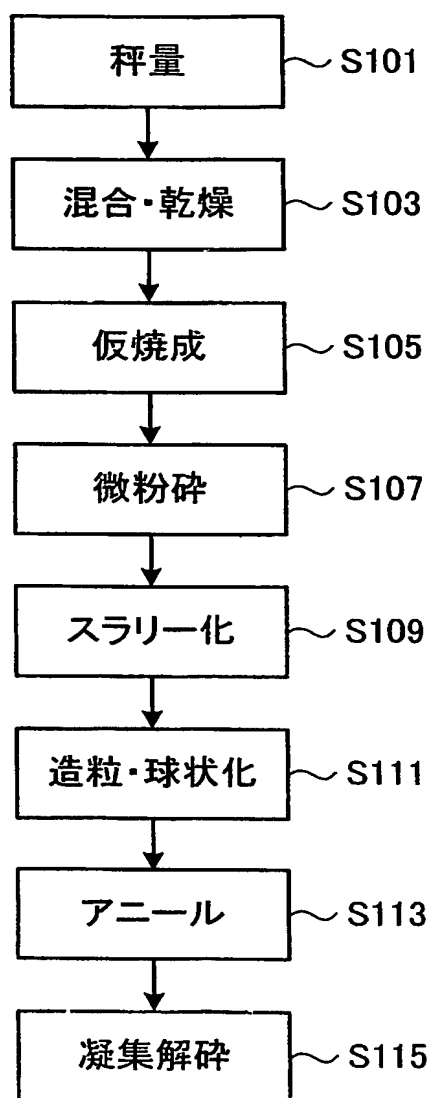
【図7】 実験例4で作製した基板の断面を模式的に示す図である。

【図8】 誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示す図である。

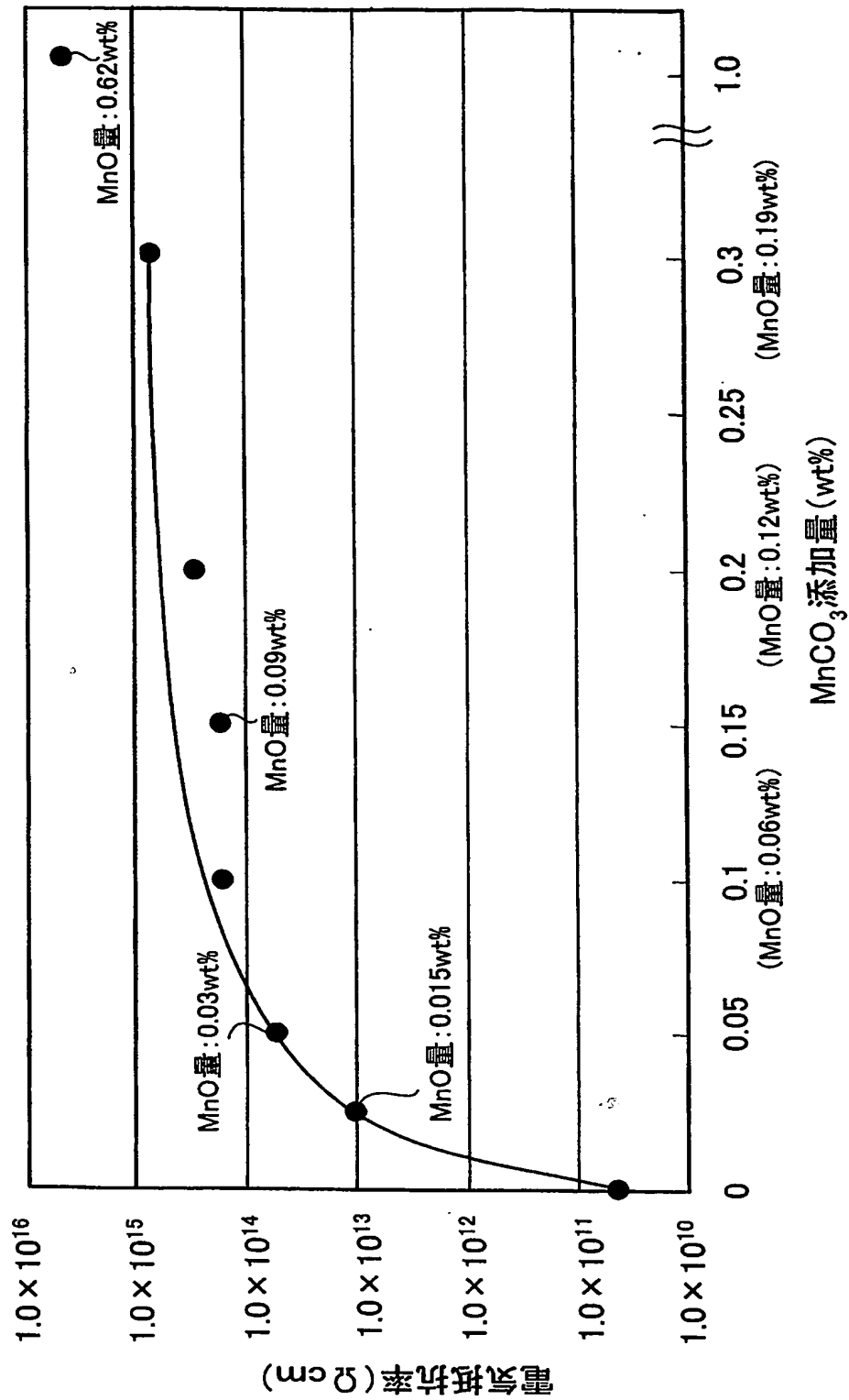
【書類名】

図面

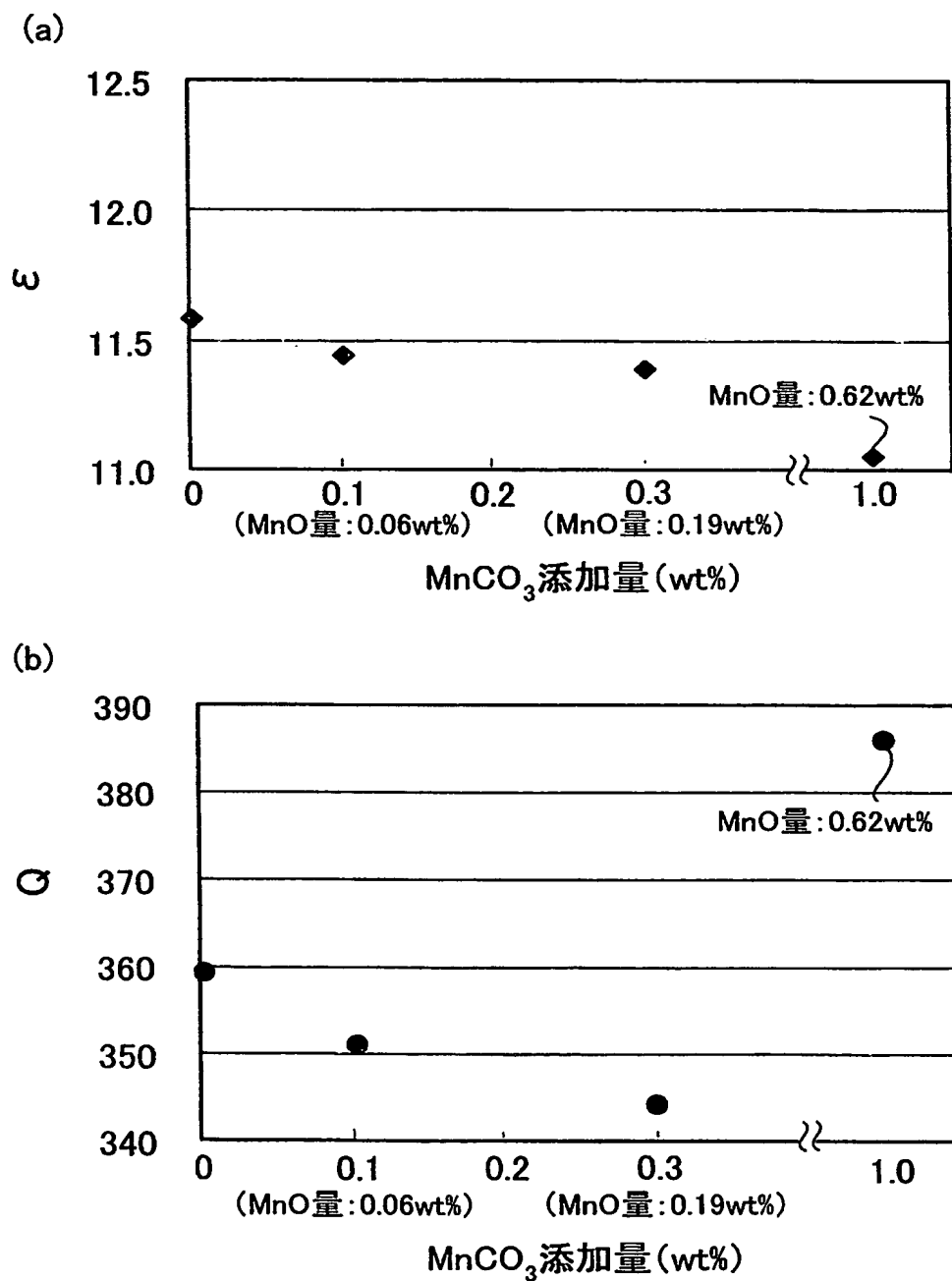
【図 1】



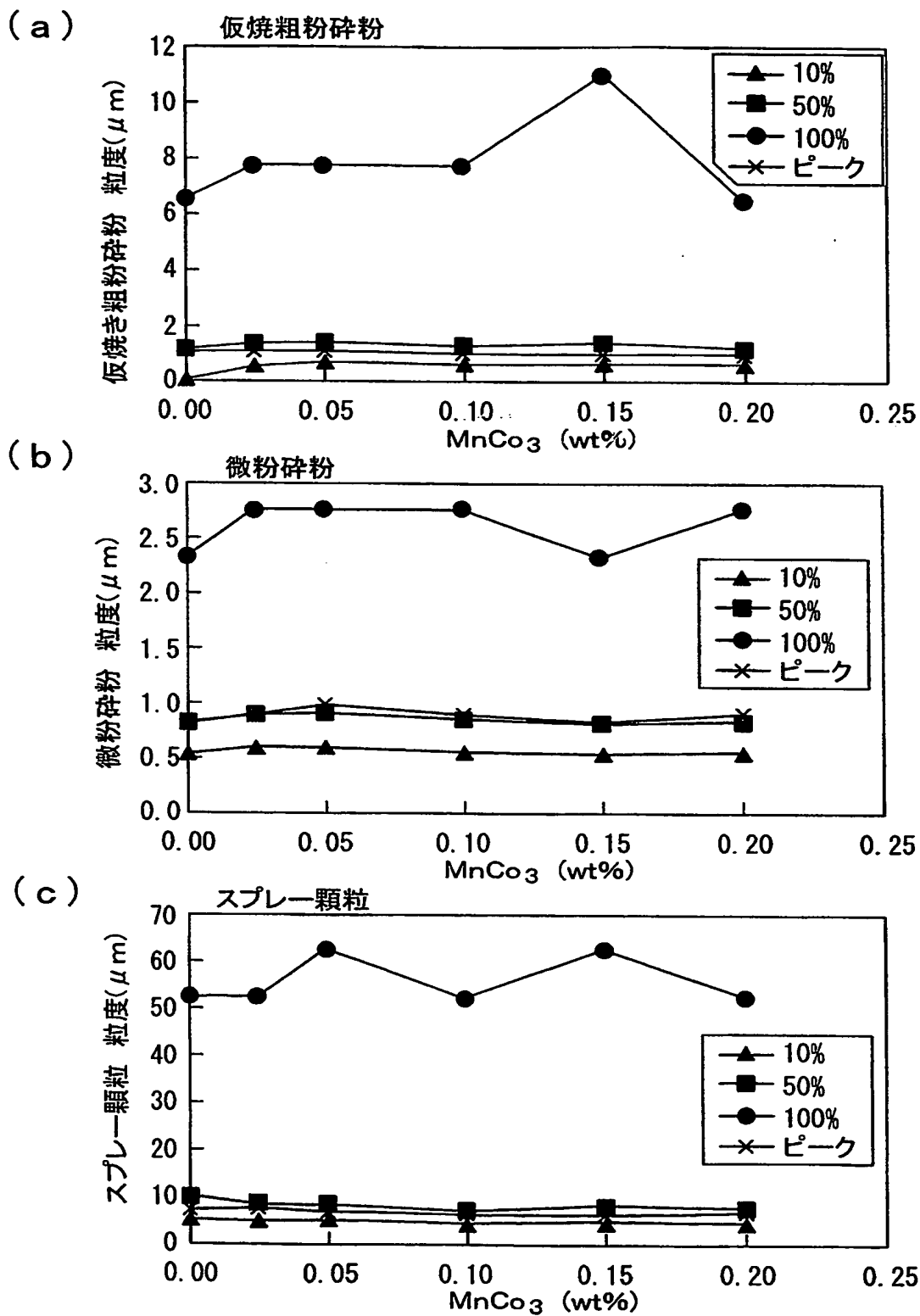
【図 2】



【図 3】

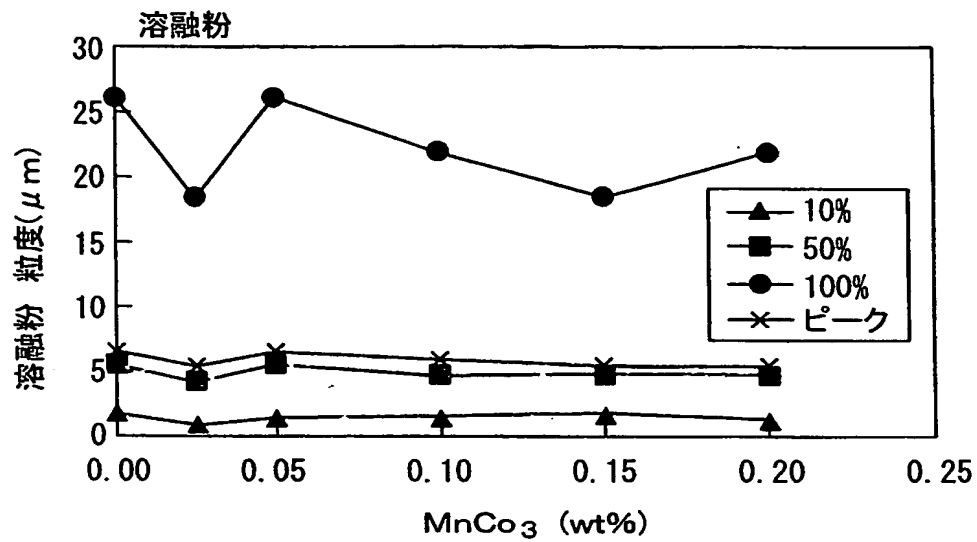


【図 4】

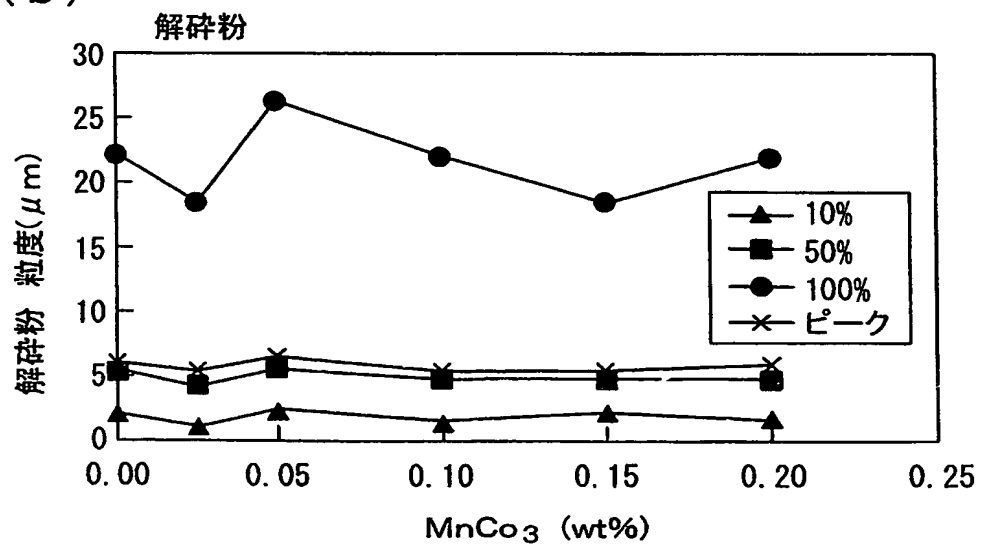


【図 5】

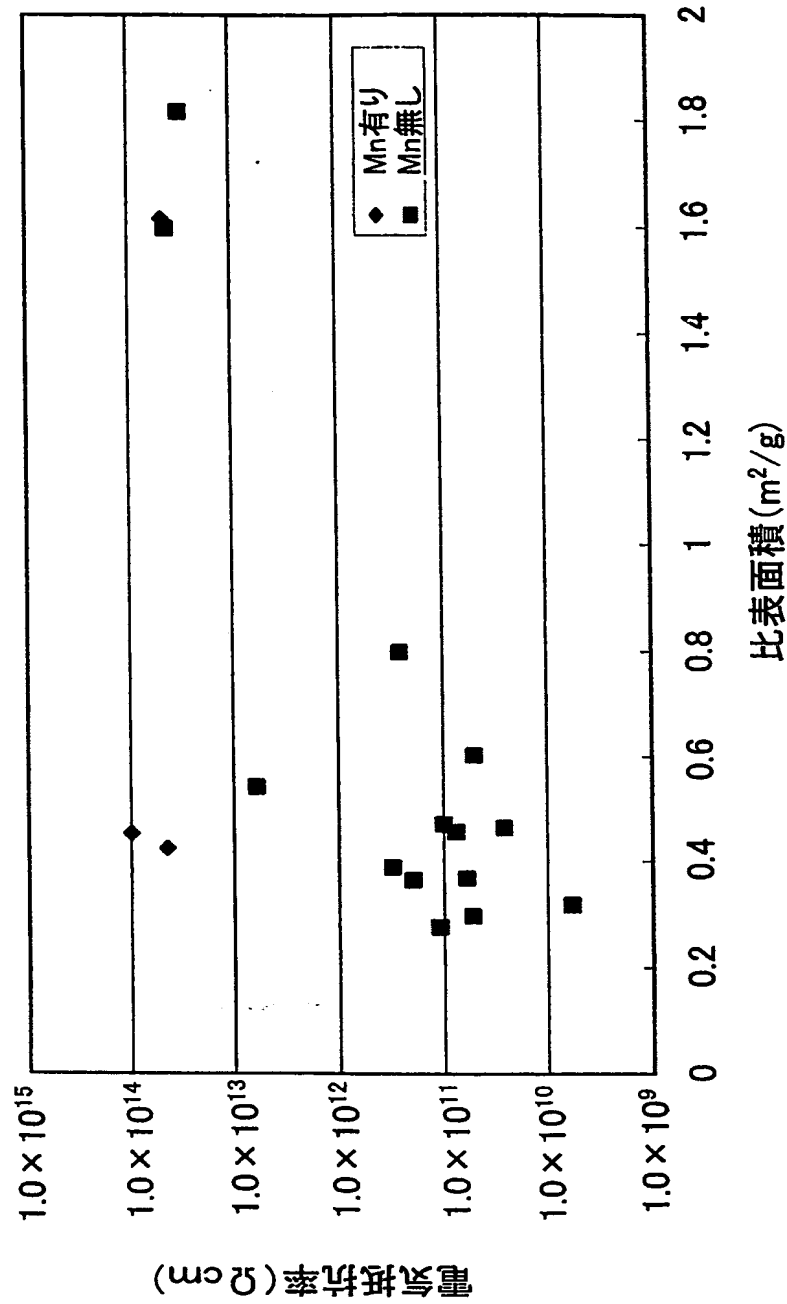
(a)



(b)

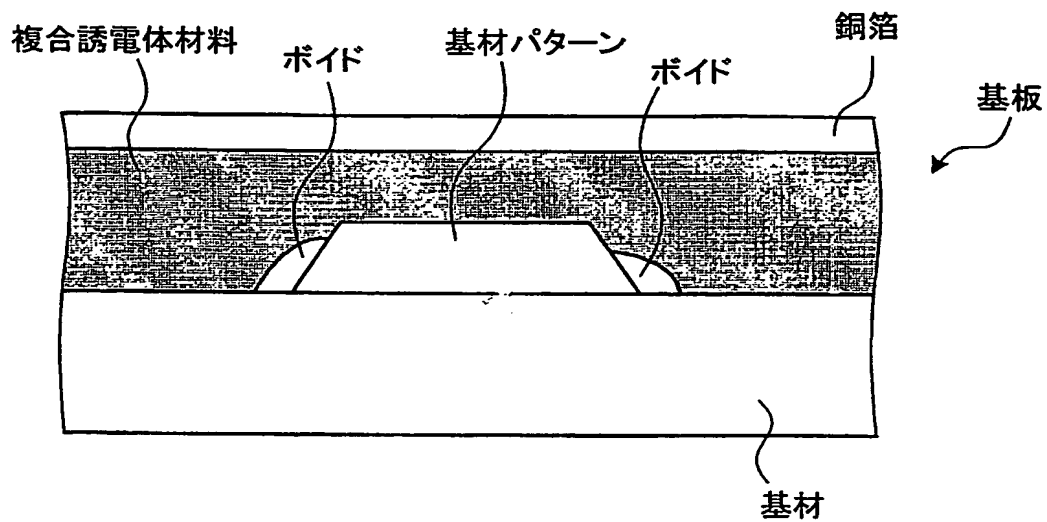


【図 6】

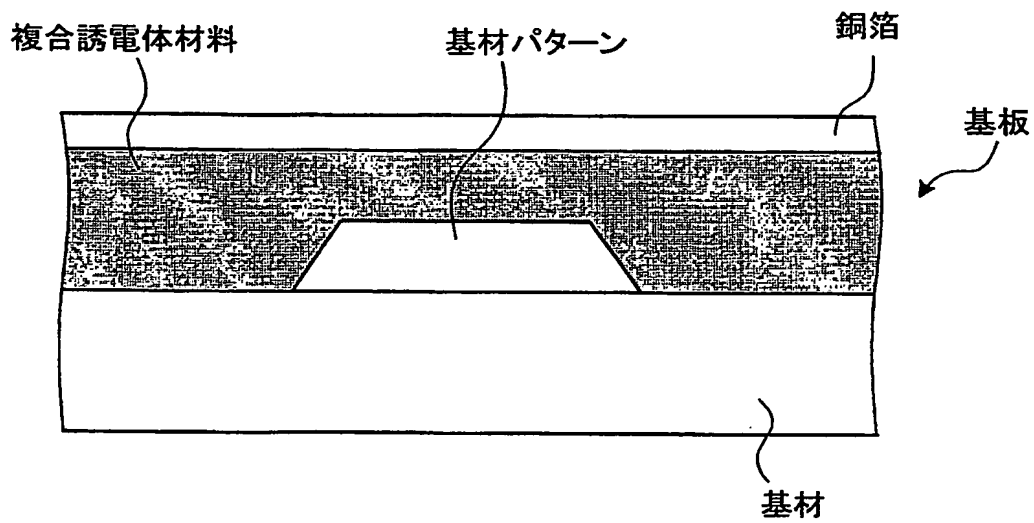


【図 7】

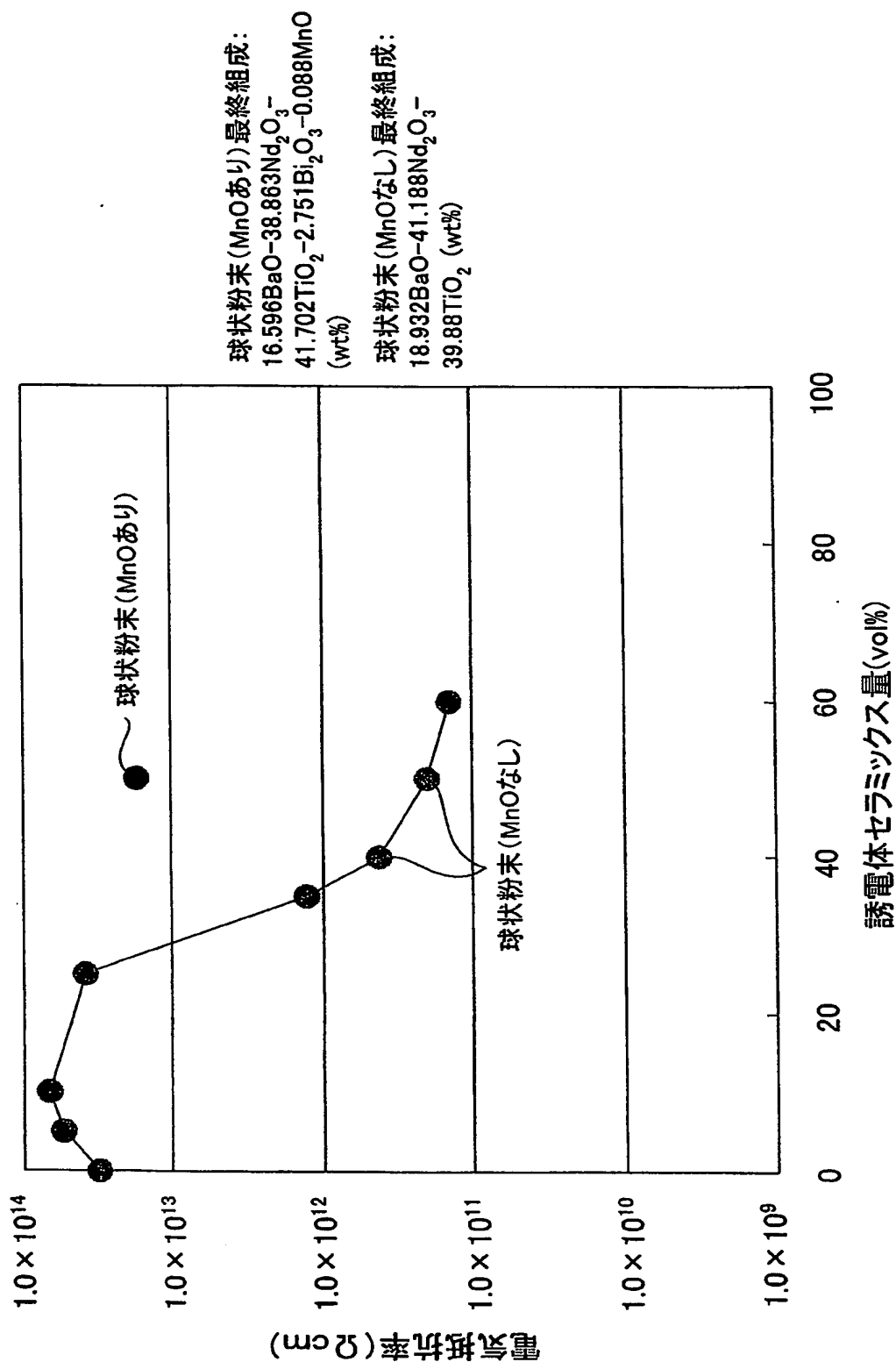
(a) 破碎粉



(b) 球状粉



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い誘電特性および高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料およびこれを用いた基板を提供する。

【解決手段】 球状の誘電体粉末に、4より小さい価数を少なくとも2以上もつ遷移金属元素の酸化物が含有されるようにした。この誘電体粉末を用いた複合誘電体材料によれば、良好な誘電特性を保ちつつ、電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上という高い値とすることが可能となる。

【選択図】 なし

特願 2003-016741

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 6月27日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 TDK株式会社